

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-066922

(43)Date of publication of application : 07.03.1990

(51)Int.Cl.

H01G 9/02

H01G 9/02

(21)Application number : 63-219063

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.09.1988

(72)Inventor : KURANUKI KENJI
AOSHIMA YOICHI
OZAKI JUNJI

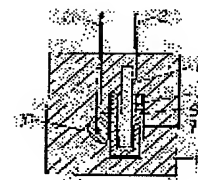
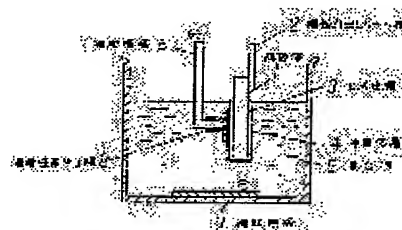
(54) MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To realize satisfactory frequency characteristic and wide temperature characteristic in a high frequency range by growing electrolytically polymerizable conductive polymer on a compounded film.

CONSTITUTION: Semiconductor 4 made of metal oxide selected from lead dioxide, vanadium trioxide, triiron tetraoxide or mixture is insularly adhered uniformly to a layer on a whole for leading a cathode on a compounded film 3 as a dielectric of a capacitor.

Then, polymer solution 5 is prepared by employing 0.5mol/l as monomer, 0.1mol/l of paratoluenesulfonic acid tetraethylammonium salt as supporting electrolyte and acetonitrile as solvent, and an auxiliary anode 6 made of an aluminum rod is brought into light contact with the semiconductor layer 4 in the solution 5. When 5V is applied between the anode 6 and an auxiliary cathode 7, a conductive polymer film 8 is also formed on the layer 4. Then, the film 8 is coated with a graphite layer 9, where silver paint is deposited as a conductive layer 10, and a cathode lead 11 is then extracted, and sheathed with epoxy resin 12 to form a capacitor.



⑯ 公開特許公報(A)

平2-66922

⑮ Int. Cl.⁵

H 01 G 9/02

識別記号

3 2 1
3 3 1

庁内整理番号

7924-5E
7924-5E

⑰ 公開 平成2年(1990)3月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 固体電解コンデンサの製造方法

⑲ 特 願 昭63-219063

⑳ 出 願 昭63(1988)9月1日

㉑ 発 明 者	倉 貫 健 司	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉒ 発 明 者	青 島 洋 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉓ 発 明 者	尾 崎 潤 二	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉔ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
㉕ 代 理 人	弁理士 栗 野 重 孝	外 1 名	

明 細 書

1、発明の名称

固体電解コンデンサの製造方法

2、特許請求の範囲

弁金属よりなる陽極体の表面に陽極化成皮膜を形成し、その後前記陽極化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、二酸化鉛、三酸化バナジウム、四三酸化鉄のいずれかまたは混合物から選ばれる金属酸化物の半導体を島状または層状に均一に付着させ、さらに前記半導体に接触して配置された電極を少なくとも一つ以上用いて前記陽極化成皮膜上に導電性高分子膜を電解重合により形成させることを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は小型大容量化に適した固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

従来の技術

最近電子機器のデジタル化に伴って、そこ

に使用されるコンデンサも高周波領域においてインピーダンスが低く、小型大容量化したものへの要求が高まっている。従来、高周波領域用のコンデンサとしてはプラスチックフィルムコンデンサ、マイカコンデンサ、積層セラミックコンデンサなどが用いられている。またその他にアルミニウム乾式電解コンデンサやアルミニウムまたはタンタル固体電解コンデンサなどがある。アルミニウム乾式電解コンデンサでは、エッチングを施した陽極陰極アルミニウム箔をセパレータを介して巻取り、液状の電解質を用いている。また、アルミニウムやタンタル固体電解コンデンサでは前記アルミニウム乾式電解コンデンサの特性改良のため電解質の固体化がなされている。この固体電解質形成には硝酸マンガ液に陽極体を浸漬し、250～350℃前後の高温炉中にて熱分解し、二酸化マンガ層をつくる。このコンデンサの場合、電解質が固体のために高温における電解質の流出、低温域での凝固から生じる機能低下などの欠点がなく、液状電解質と比べて良好な周波数特性、温度

特性を示す。また、アルミ電解コンデンサはタンタル電解コンデンサと同様誘電体となる化成皮膜を非常に薄くできるために大容量を実現できる。

また、近年では7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン塩等の有機半導体を固体電解質として用いた固体電解コンデンサが開発されている。

さらに固体電解質の高電導度化のためにピロール、チオフェン、フランなどの重合性モノマーを電解重合させて導電性高分子とし、これを固体電解質とする方法が提案されている。

発明が解決しようとする課題

導電性高分子に関しては、その電導度がおよそ $1 \sim 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のものを用いてコンデンサを構成することが可能であり、固体のメリットを活かした高周波領域で良好な周波数特性および広範囲での温度特性を実現することが可能となる。電解重合反応では、モノマーの電解酸化という反応過程により、誘電体となる化成皮膜上へ皮膜を破壊せずに重合膜をつけることが必要である。この方法として、特開昭62-165313号公報で

との付着性の低下を生じていた。従ってこれらの方法によって大容量のコンデンサを提供することは困難であった。

本発明はこのような課題を解決するもので、電解重合高分子固体電解コンデンサの製造において、コンデンサの誘電体となる化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に効果的に電解重合導電性高分子を生長させることを可能とし、高周波領域で良好な周波数特性および広範囲での温度特性を実現する大容量電解コンデンサを提供するものである。

課題を解決するための手段

このような課題を解決するために本発明は、弁金属よりなる陽極体の表面に陽極化成皮膜を形成し、その後、前記陽極化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、二酸化鉛、三酸化バナジウム、四三酸化鉄のいずれかまたは混合物から選ばれる金属酸化物の半導体を島状または層状に均一に付着させ、さらに前記半導体に接触して配置された電極を少なくとも一つ以上用いて前記陽極化成皮膜上に導電性高分子膜を電解重合により形成させる

化成皮膜の一部に導電性物質を重合の開始点として設け、化成皮膜上に析出・生長させる方法が提案されている。特開昭62-165313号公報の実施例では、ポリエステルフィルムの上に金属を蒸着した導電フィルムを化成皮膜の外周部(化成皮膜の全面積の0.001~50%)に設け、そこを重合の開始点として電解重合を行うという方法である。しかしながらこの方法では導電性物質のごく近傍には電解重合膜が生長するが化成皮膜を大面積にした場合には化成皮膜上全体に電解重合膜を生長させることができないという欠点があった。また、化成皮膜上全体に導電性物質として金属粉やグラファイトなどの電導度の高いものを直接使用した場合にはショートしてしまうなどの課題があった。

また、化成皮膜を形成する前に、電解重合膜を弁金属上につけて、その後、化成液中で陽極化成により化成皮膜を形成することができるが、この場合電解重合膜を介して化成反応を行うことになるので、電解重合膜の変質をきたしたり、弁金属

ものである。

作用

本発明の作用は、このような本発明の方法によれば電解重合高分子固体電解コンデンサの製造において、コンデンサの誘電体となる化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、二酸化鉛、三酸化バナジウム、四三酸化鉄のいずれかまたは混合物から選ばれる金属酸化物からなる半導体を島状または層状に均一に付着させた後、前記半導体層に接触して配置した電極から一旦電解重合反応を開始すると、そこを起点に重合体が前記半導体上の表面全体に生長することをみだし、この現象を利用したもので、この方法を用いて効果的に電解重合導電性高分子を化成皮膜上に生長させることが可能となり、高周波領域で良好な周波数特性および広範囲での温度特性を実現する大容量電解コンデンサを提供することが可能となる。

実施例

以下、本発明の一実施例について図面を用いて説明する。

塩酸などで電解エッチングされたアルミニウム箔からなる陽極体1の一部に陽極引出しリード線2を溶接し、アジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成反応を行った後、以下に述べるような方法で金属酸化物の半導体層4を形成した。

(1) 二酸化鉛の形成方法

二酸化鉛の形成は、陽極体を鉛イオンを含む反応母液に浸漬し、200～300℃の高温下で熱分解して形成する方法（特公昭58-21414号公報）、触媒として銀イオンを用いて二酸化鉛を化学的に析出させる方法（特公昭49-29374号公報）、鉛酸ナトリウムの水溶液に浸漬し減圧下、60℃で30時間放置して分解させ二酸化鉛層を形成する方法（特開昭62-126625号公報）などで形成した。

(2) 三酸化バナジウムの形成方法

三酸化バナジウムの形成は、メタバナジン酸アンモニウムに還元剤としてナトリウムボロハイドライドを用いた水溶液中に陽極体を浸漬し、

のアルミニウム箔を使用した。この様な構成で補助陽極6と補助陰極7の間に5Vの定電圧を印加すると、すぐに重合液5中にある補助陽極6であるアルミニウム棒の表面全体に導電性高分子膜が形成する。その後も電圧を印加し続けると導電性高分子膜8が半導体層4上にも形成し次第に生長し、10～30分後には1.12cm²の導電性高分子膜が形成した。次に第2図に示すように導電性高分子膜8上にグラファイト層9を塗り、その上に導電層10として銀ペイントを塗り陰極リード11を取り出す。そしてエポキシ樹脂12で外装することによりコンデンサを作成した。

以上のような方法で試作した固体電解コンデンサの諸特性を測定し第1表に示した。

第 1 表

半 導 体 層	Cap (μ F)	tan δ (%)	1MHzのインピーダンス (Ω)
二 酸 化 鉛	13.5	3.3	0.043
三酸化バナジウム	10.5	4.2	0.059
四三酸化鉄	12.8	2.8	0.062

減圧下で3時間放置して三酸化バナジウム層を形成する方法（特開昭62-126624号公報）で行った。

(3) 四三酸化鉄の形成方法

四三酸化鉄の形成は、鉄イオンを含む反応母液、例えば硫酸アンモニウムでpHを4.5に調製した飽和の硫酸第二鉄水溶液に陽極体を浸漬し100℃で3時間放置して四三酸化鉄を形成する方法（特開昭62-126623号公報）で行った。

電解重合は第1図に示すような電解重合槽を使用し、重合液5として、モノマーにビロール0.5mol/l、支持電解質にパラトルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩0.1mol/l、溶媒としてアセトニトリルを用いて調製し、 ϕ 0.2のアルミニウム棒からなる補助陽極6を重合液5中で半導体層4に軽く接触させる。このアルミニウム棒の先端は丸くて半導体層4との接触面積は0.2cm²以下である。このアルミニウム棒を補助陽極6とするのに対し補助陰極7には厚さ100 μ m

今回使用したアルミニウム陽極箔の液中容量は16.1 μ Fであったので容量達成率は65.2～83.9%になる。さらに高周波の1MHzでのインピーダンスが非常に低い比較的大容量の高性能コンデンサを得ることができた。

本実施例では、導電性高分子のモノマーとしてビロール、チオフェン、支持電解質としてパラトルエンスルホン酸テトラエチルアンモニウム塩を用いて電解重合膜を形成する例で示したが、この他にフランやアニリンまたはそれらの誘導体をモノマーに用い他の支持電解質を使用した重合液を用いて電解重合膜を形成してもかまわない。また電解重合槽の補助陽極および補助陰極はアルミニウムを使用した例で示したがステンレス、鉄、ニッケル等の金属であってもその効果は変わらない。

発明の効果

本発明によれば、電解重合高分子固体電解コンデンサの製造において、コンデンサの誘電体となる化成皮膜上の陰極を取り出す部分全体に、二酸化鉛、三酸化バナジウム、四三酸化鉄のいずれか

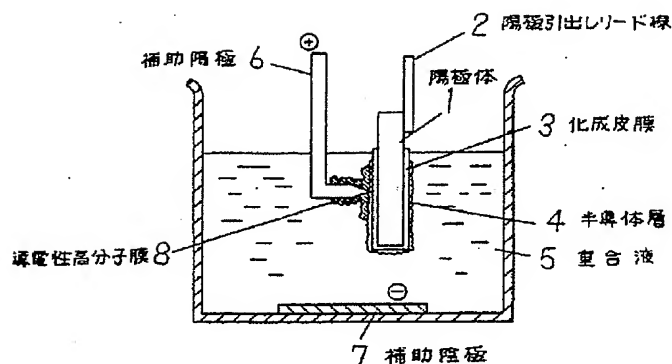
または混合物から選ばれる金属酸化物の半導体を島状または層状に均一に付着させたのち、前記半導体層に接触して配置した電極から一旦電解重合反応を開始すると、そこを起点に重合体が表面全体に生長することを利用したもので、この方法を用いて効果的に電解重合導電性高分子を化成皮膜上に生長させることが可能となり、高周波領域で良好な周波数特性および広範囲での温度特性を実現する大容量電解コンデンサを提供することが可能となりその効果は大きい。

4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における電解重合槽の構成を示す断面図、第2図は同実施例により得られた固体電解コンデンサの概観図である。

1……陽極体、2……陽極引出しリード線、3……化成皮膜、4……半導体層、5……重合液、6……補助陽極、7……補助陰極、8……導電性高分子膜、9……グラファイト層、10……導電層、11……陰極リード線、12……エポキシ樹脂。

第 1 図



第 2 図

